

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 702 030 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.03.1996 Patentblatt 1996/12

(51) Int Cl.⁶: C08F 4/642, C08F 10/00

(21) Anmeldenummer: 95114875.8

(22) Anmeldetag: 25.05.1992

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: 27.05.1991 DE 4117259

(62) Anmeldenummer der früheren Anmeldung nach
Art. 76 EPÜ: 92108788.8

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

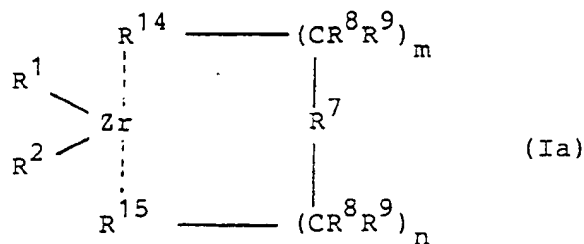
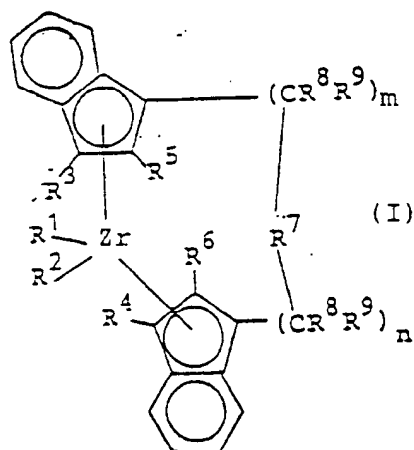
(72) Erfinder:
• Winter, Andreas, Dr.
D-61479 Glashütten (DE)
• Dolle, Volker, Dr.
D-64625 Bensheim (DE)
• Spaleck, Walter, Dr.
D-65835 Liederbach (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 21 - 09 - 1995 als Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 60 erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter Molmassenverteilung**

(57) Polyolefine mit einer Molmassenverteilung $M_w/M_n \geq 3$, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, erhält man durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen der Formel $RCH=CHR$, bei der ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Aluminoxan und einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) verwendet wird, wobei die Übergangsmetallkomponente aus mindestens einem Zirkonocen der Formel (Ia) besteht.

**EP 0 702 030 A1**

Beschreibung

Von Metallocenkatalysatoren in Verbindung mit Aluminoxanen ist bekannt, daß sie Olefine zu Polyolefinen mit enger Molmassenverteilung (M_w/M_n von 2-3) polymerisieren können (J. Polym. Sci, Pol. Chem. Ed. 23 (1985) 2117; EP-A 302 424). Solche eng verteilten Polyolefine eignen sich beispielsweise für Anwendungen im Präzisions-spritzguß, Spritzguß allgemein und für die Faserherstellung. Für zahlreiche Anwendungen wie beispielsweise Tiefziehen, Extrudieren, Hohlkörperblasformen sowie für die Herstellung von Polyolefinschäumen und Folien werden breitere oder bimodale Molmassenverteilungen gefordert.

Für Polyethylen wurde vorgeschlagen, solche Produkte durch Verwendung von zwei oder mehr Metallocenkatalysatoren bei der Polymerisation zu realisieren (EP-A 128 045); die beschriebenen Systeme sind jedoch achirale Katalysatoren und würden bei der Polymerisation von Propen ataktisches Polypropylen liefern. Ataktisches Polypropylen ist als Konstruktionswerkstoff jedoch ungeeignet.

Die Herstellung von Stereoblockpolypropylen mit M_w/M_n von 13- 15 ist aus DE-OS 3 640 924 bekannt. Diese Katalysatorsysteme sind ebenfalls nicht geeignet, Polyolefine hoher Taktizität zu bilden. Ferner sind die bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen realisierbaren Aktivitäten der Metallocene und die Molmassen der Polymerprodukte zu gering. Darüberhinaus liefern die vorgeschlagenen Katalysatoren bei solchen Polymerisationstemperaturen nur ataktisches Polymer.

In der EP-A 310 734 werden Katalysatorsysteme bestehend aus einer Mischung eines Hafnocens und eines Zirkonocens zur Herstellung von Polypropylen vorgeschlagen. Die Produkte haben breite bis bimodale Verteilungen mit M_w/M_n von 3,7 bis 10,3.

Unter Verwendung nur eines Hafnocenkatalysators wird bei einer bestimmten Polymerisationstemperatur gemäß EP-A 355 439 breitverteiltes Polypropylen erhalten.

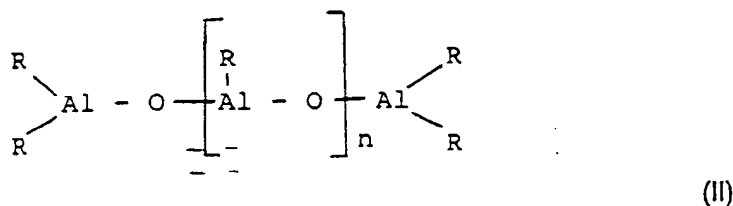
Syndiotaktisches Polypropylen mit breiter Verteilung wird in der EP-A 387 691 (M_w/M_n bis 6,4) bei Verwendung eines Hafnocens beschrieben.

Gemeinsame Nachteile dieser Verfahren sind die für industrielle Anwendungen zu hohen Kosten für die Hafniumkatalysatoren in Verbindung mit ihrer niedrigen Polymerisationsaktivität, die zusätzlich eine umfassende kostenintensive Reinigung des hergestellten Polymers von Katalysatorresten erforderlich macht.

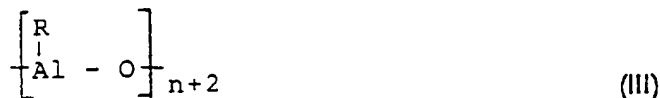
Es bestand somit die Aufgabe, ein Katalysatorsystem und ein Verfahren zu finden, mittels dessen Polyolefine mit breiter, bimodaler oder multimodaler Verteilung hergestellt werden können, welches die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet.

Gelöst wird die Aufgabe durch Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus mindestens zwei stereorigiden Zirkonocenen und einer Aluminiumverbindung als Cokatalysator.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins mit einer Molmassenverteilung $M_w/M_n \geq 3,0$, die monomodal, bimodal oder multimodal sein kann, durch Polymerisation oder Copolymerisation eines Olefins der Formel $R^aCH=CHR^b$, worin R^a und R^b gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen bedeuten, oder R^a und R^b mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden können, bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einer Übergangsmetallkomponente (Metallocen) und einem Aluminoxan der Formel II

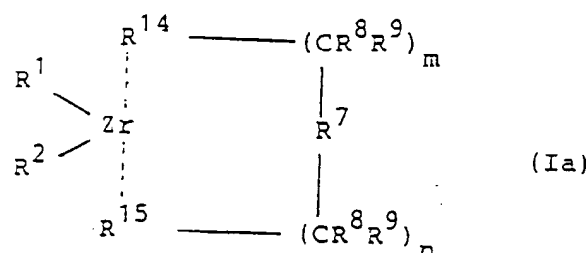
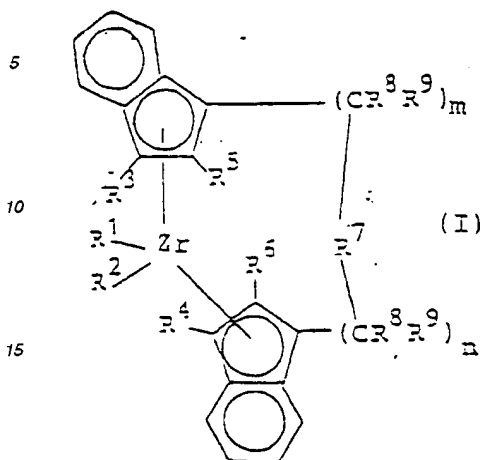


für den linearen Typ und/oder der Formel III



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln II und III die Reste R gleich oder verschieden sein können und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_1 - C_6 -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, eine C_1 - C_6 -Fluorarylgruppe oder Wasserstoff bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, oder anstelle des Aluminoxans aus einer Mischung eines Aluminoxans der Formel II und/oder der Formel III mit einer Verbindung AlR_3 besteht, dadurch gekennzeichnet, daß als

Übergangsmetallkomponente mindestens ein Zirkonocen der Formel I und mindestens ein Zirkonocen der Formel Ia oder alternativ mindestens 2 Zirkonocene der Formel I verwendet werden



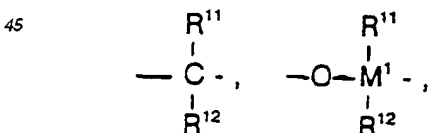
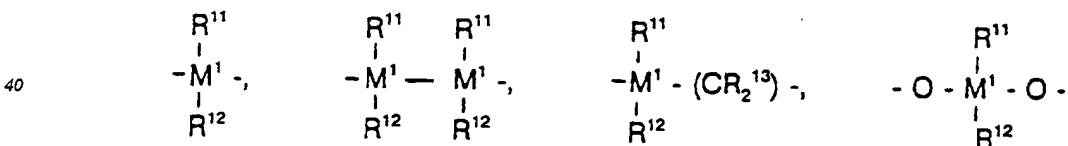
worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe oder eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe ist,

R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und die für R^3 und R^4 genannte Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß R^5 und R^6 nicht Wasserstoff sind,

R^7



50 $=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$ ist, wobei

55 R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11}

und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und
M¹ Silizium, Germanium oder Zinn ist,

- 5 R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben,
R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zirkonatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten und
m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n null, 1 oder 2 ist.

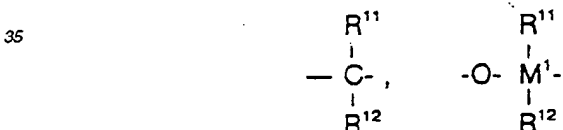
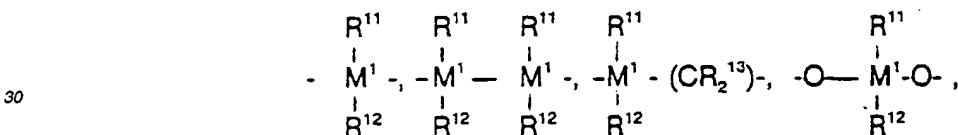
10 Alkyl steht für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Halogen (halogeniert) bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor.

R¹ und R² sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

R³ und R⁴ sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, bevorzugt ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, einen -NR¹⁰-, -SR¹⁰-, -OSiR₃¹⁰-, -SiR₃¹⁰ oder -PR₂¹⁰-Rest, worin R¹⁰ ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom, oder eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₃-Alkylgruppe oder C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe ist. Besonders bevorzugt sind R³ und R⁴ Wasserstoff.

R⁵ und R⁶ sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und haben die für R³ und R⁴ beschriebene Bedeutung, mit der Maßgabe, daß R⁵ und R⁶ nicht Wasserstoff sein dürfen. Bevorzugt sind R⁵ und R⁶ (C₁-C₄)-Alkyl, das halogeniert sein kann, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl oder Trifluormethyl, insbesondere Methyl.

25 R⁷ ist



40 =BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹, wobei R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M¹ ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

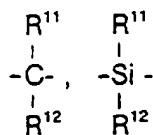
R⁷ ist vorzugsweise =CR¹¹R¹², =SiR¹¹R¹², =GeR¹¹R¹², -O-, -S-, =SO, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹.

50 R⁸ und R⁹ sind gleich oder verschieden und haben die für R¹¹ genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

Bevorzugt sind R¹⁴ und R¹⁵ Fluorenyl, Indenyl und Cyclopentadienyl, wobei diese Grundkörper noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R¹¹ tragen können.

55 Somit sind die besonders bevorzugten Metallocene solche, bei denen in Formel I, R¹ und R² gleich oder verschieden sind und Methyl oder Chlor, R³ und R⁴ Wasserstoff, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl oder Trifluormethyl, R⁷ einen Rest

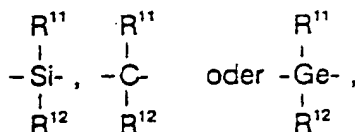


5

und n plus m null oder 1 bedeuten; insbesondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen.
 10 Unter den in den Ausführungsbeispielen genannten Verbindungen I besitzen rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid besondere Bedeutung.

Die besonders bevorzugten Metallocene der Formel Ia sind solche bei denen R¹ und R² gleich oder verschieden
 15 sind und Methyl oder Chlor, R⁷ einen Rest

20



n+m null oder 1 und
 R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind Fluorenyl, Indenyl oder ein substituiertes Cyclopentadienyl bedeuten, insbe-
 25 sondere die in den Ausführungsbeispielen aufgeführten Verbindungen Ia.

Besondere Bedeutung besitzen somit rac-Phenyl(methyl)silyl(indenyl)₂-zirkondichlorid, Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2,3,5-trimethyl-1-cyclopentadienyl)₂zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylgermyl(indenyl)₂zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(indenyl)₂zirkondimethyl, rac-Phenyl(vinyl)silyl(indenyl)₂zirkondichlorid,
 30



rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)₂zirkondichlorid, rac-isopropyliden(indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Ethylen(indenyl)₂-zirkondichlorid, rac-Methylen(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)₂-zirkondichlorid, rac-Dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid.

Die Metallocene mit C_s-Symmetrie (Unterfall von Verbindungen der Formel Ia; beispielsweise R¹¹R¹²C(Fluorenyl)(Cyclopentadienyl)zirkondimethyl) werden zur Herstellung von syndiotaktischem Anteil im Polyolefin eingesetzt.

Der Begriff C_s-Symmetrie bedeutet für die Zwecke der vorliegenden Erfindung, daß die entsprechenden Metallocene senkrecht zur Ebene, die von Zr, R¹ und R² aufgespannt wird, eine Spiegelebene besitzen. Die Winkelhalbierende

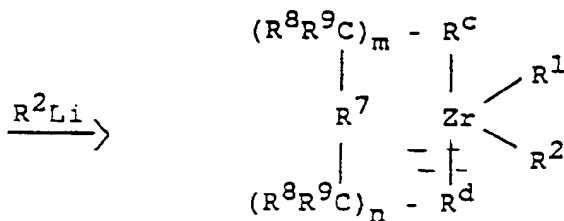
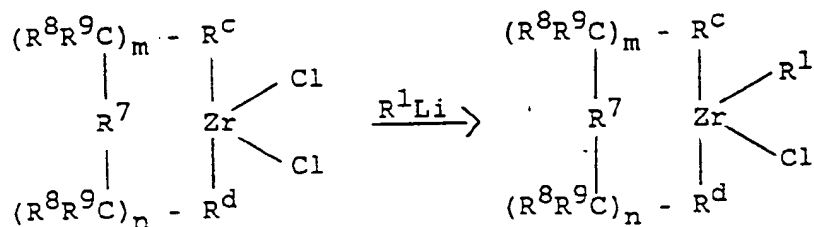
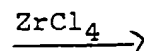
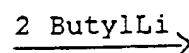
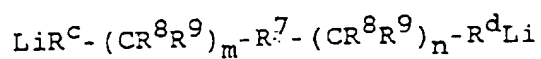
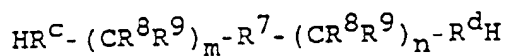
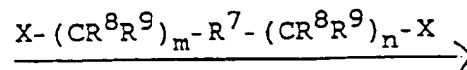
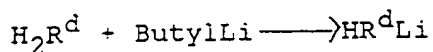
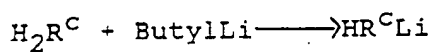
von ~~✗~~ R¹-Zr-R² verläuft in dieser Spiegelebene. Diese Symmetriebetrachtung beschränkt sich auf einen Teil des Zirconocenmoleküls, d.h. die Brücke -(CR⁸R⁹)_n-R⁷-(CR⁸R⁹)_m-wird nicht berücksichtigt. Ferner ist der Begriff C_s-Symmetrie formal oder idealisiert zu verstehen. So bleiben z.B. Verschiebungen im genannten Molekülteil, die durch die Brücke hervorgerufen werden können und nur einer Strukturaufklärung zugänglich sind, für die Zwecke der vorliegenden Erfindung außer Betracht.

Die chiralen Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Polyolefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist ein optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden sollte jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann. Wird die meso-Form nicht abgetrennt, entsteht neben isotaktischen Polymeren auch ataktisches Polymer. Für bestimmte Anwendungen - weiche Formkörper beispielsweise - kann dies durchaus wünschenswert sein.

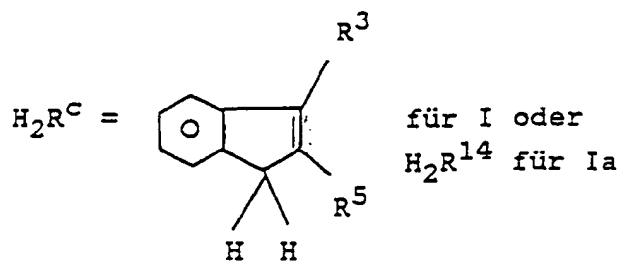
Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

Die Metallocene I und Ia können prinzipiell nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

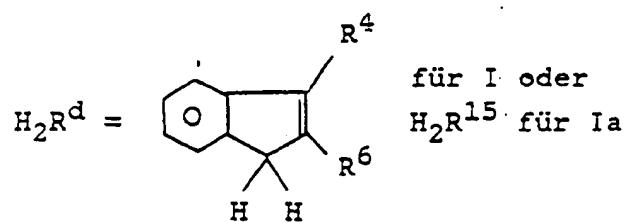
55



X = Cl, Br, I, O-Tosyl;

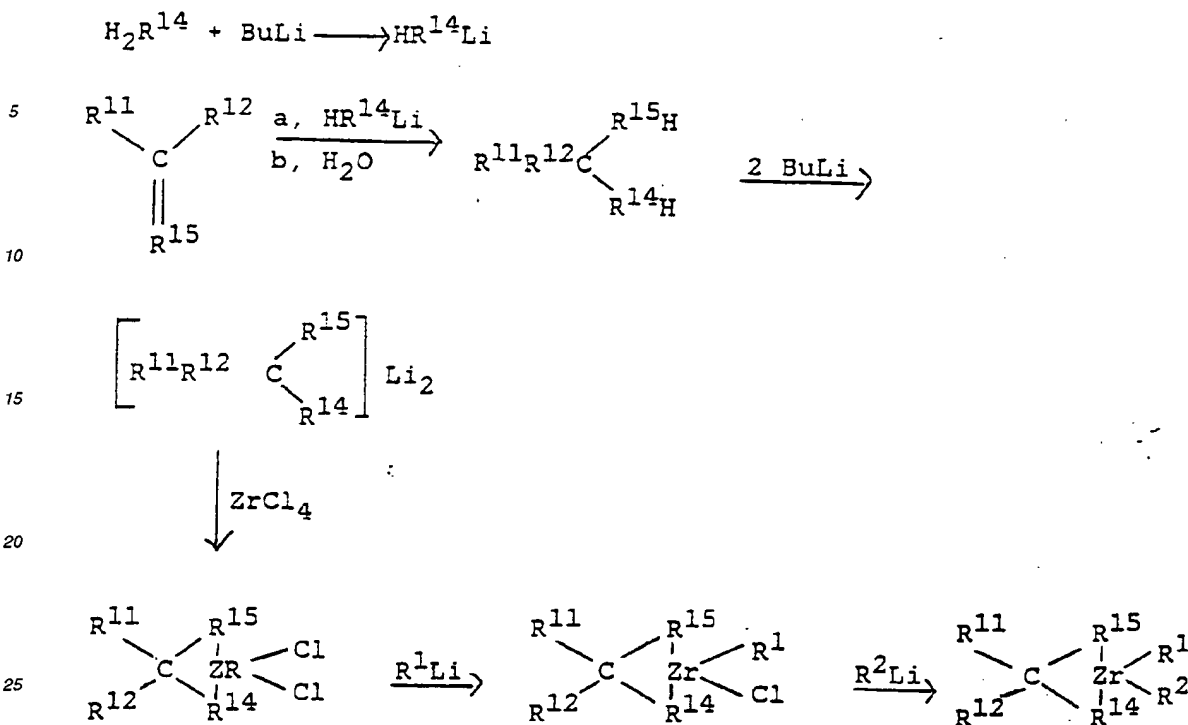


für I oder
H₂R¹⁴ für Ia



für I oder
H₂R¹⁵ für Ia

oder



(vgl. Journal of Organomet. Chem. (1985) 63-67 und EP-A 320762)

Die Auswahl der Metallocene für die Polymerisation von Olefinen zu breit- oder mehrmodal verteiltem Polyolefin kann durch jeweils eine Testpolymerisation pro Metallocen erfolgen.

Dabei wird das Olefin zum Polyolefin polymerisiert und dessen mittleres Molekulargewicht M_w sowie dessen Molmassenverteilung M_w/M_n mittels Gelpermeationschromatographie bestimmt. Je nach gewünschter Molmassenverteilung werden dann die Metallocene kombiniert.

Unter Einbezug der Polymerisationsaktivitäten ist man mittels Computersimulation der kombinierten Gelpermeationskurven ohne weiteres in der Lage, über die Art der Metallocene und über das Mengenverhältnis der Metallocene untereinander, jede gewünschte Molmassenverteilung einzustellen.

Die Zahl der erfindungsgemäß zu verwendenden Zirkonocene beträgt bevorzugt 2 oder 3, insbesondere 2. Es kann jedoch auch eine größere Anzahl (wie z.B. 4 oder 5) in beliebiger Kombination von I und Ia eingesetzt werden.

Unter Einbeziehung der Polymerisationsaktivitäten und Molmassen bei unterschiedlichen Polymerisationstemperaturen, in Gegenwart von Wasserstoff als Molmassenregler oder in Gegenwart von Comonomeren, kann das Rechen simulationsmodell noch weiter verfeinert und die Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens noch verbessert werden.

Als Cokatalysator wird ein Aluminoxan der Formel II und/oder III verwendet, wobei n eine ganze Zahl von 0 - 50, bevorzugt 10 - 35, bedeutet.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff oder alternativ Methyl und Isobutyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind. Statt des Aluminoxans kann bei der Polymerisation als Cokatalysator eine Mischung bestehend aus Aluminoxan und AlR_3 verwendet werden, wobei R die oben angeführte Bedeutung hat.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

Die genaue Struktur der Aluminoxane II und III ist nicht bekannt.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, die Metallocene vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion jeweils getrennt oder zusammen als Mischung mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Metallocene wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt werden dabei die Metallocene als Feststoff in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol oder ein C₆-C₁₀-Kohlenwasserstoff verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Die Metallocene können in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise werden sie jedoch in einer Menge von 10⁻⁴ - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

Die Metallocene können auch vorpolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel R_xNH_{4-x}BR'₄ oder der Formel R₃PHBR'₄ als Cokatalysator verwendet. Dabei sind x= 1,2 oder 3, R= Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R'= Aryl, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt der Metallocene mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Zur Entfernung von im Olefin vorhandener Katalysatorgifte ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise AlMe₃ oder AlEt₃ vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

Die Polymerisation oder Copolymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 80°C, durchgeführt. Polymerisiert oder copolymerisiert werden Olefine der Formel R^a-CH=CH-R^b. In dieser Formel sind R^a und R^b gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 14 C-Atomen. R^a und R^b können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden. Beispiele für solche Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen oder Norbornadien. Insbesondere werden Propylen und Ethylen polymerisiert.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Unterschiedliche Wasserstoffansprechbarkeit der Metallocene, sowie die Möglichkeit, die Wasserstoffmenge während der Polymerisation zu verändern kann zu einer weiteren gewünschten Verbreiterung der Molmassenverteilung führen.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei werden die Metallocene in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10⁻³ bis 10⁻⁸, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻⁷ mol Übergangsmetall pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminioxan oder die Mischung Aluminioxan/AlR₃ wird in einer Konzentration von 10⁻⁵ bis 10⁻¹ mol, vorzugsweise 10⁻⁴ bis 10⁻² mol pro dm³ Lösemittel bzw. pro dm³ Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Decan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 80°C mit hoher Polymerisationsaktivität Polymere mit breiter, bimodaler oder multimodaler Molmassenverteilung, hoher Molmasse, hoher Stereospezifität und guter Kornmorphologie erzeugen.

Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich besonders gut zur Herstellung von Folien, insbesondere transparenter Folien, Tiefzieh Anwendungen, Polyolefinschäume, Extrusionsanwendungen sowie für die Herstellung transparenter Hohlkörper und für das Hohlkörperblasformen allgemein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.
Es bedeuten

VZ= Viskositätszahl in cm^3/g

5

M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol } ermittelt durch
 M_w/M_n = Molmassendispersität } Gelpermeationschromatographie

10

II = Isotaktischer Index ($mm + 1/2 mr$) } ermittelt durch ^{13}C -NMR-
 SI = Syndiotaktischer Index ($rr + 1/2 mr$) } Spektroskopie

15

MFI (230/5) = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; 230°C
 Schmelzetemperatur und 5 kg Belastungsgewicht.

Beispiel 1

20

Ein trockener 24- dm^3 -Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 12 dm^3 flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 39 cm^3 toluolische Methylaluminioxanlösung (entsprechend 52 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad des Methylaluminioxans war $n = 19$) zugegeben, und der Ansatz wurde 15 Minuten bei 30°C gerührt.

Parallel dazu wurden 13,5 mg (0,025 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 51,0 mg (0,10 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(1-indenyl)-zirkondichlorid in 15 cm^3 toluolischer Methylaluminioxanlösung (20

25

mmol) aufgelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Bei 30°C wurden 3 h polymerisiert. Beendet wurde die Polymerisation durch Zugabe von 12 l CO_2 -Gas. Es wurden 1,85 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 9,6 kg PP/g Metallocen x h, erhalten. VZ = 331 cm^3/g ; $M_w = 411000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 8,5$; II = 96,9 %.

30

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischkomponente wurden jedoch 11,2 mg (0,025 mmol) rac-Ethylen-(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 13,9 mg (0,025 mmol) Diphenylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid eingesetzt; die Polymerisationstemperatur betrug 60°C und die Polymerisationszeit war 1 h.

35

Es wurden 2,45 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 97,6 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 255 cm^3/g ; $M_w = 385000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 7,5$.

Durch Fraktionierung ließ sich das erhaltene Polymer in eine Fraktion isotaktisches Polypropylen (II > 96 %) und eine Fraktion syndiotaktisches Polypropylen (SI > 96 %) auftrennen. Das Mengenverhältnis betrug etwa 1:1.

40

Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponente wurden jedoch 5,4 mg (0,010 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 5,4 mg (0,013 mmol) Dimethylmethylen(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid eingesetzt, die Polymerisationstemperatur war 70°C, und die Polymerisationszeit betrug 1 h.

45

Es wurden 2,2 kg einer Mischung aus etwa zwei Teilen isotaktischem und einem Teil syndiotaktischem Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 203,7 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 172 cm^3/g ; $M_w = 186500 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 3,0$.

50

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponenten wurden jedoch 4,8 mg (0,01 mmol) rac-Me₂Si(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 21,2 mg (0,05 mmol) rac-Me₂Si(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)₂zirkondichlorid eingesetzt und die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C.

55

Es wurden 2,57 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 32,9 kg PP/g Metallocen x h, erhalten.

VZ = 194 cm^3/g ; $M_w = 261000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 7,9$, II = 98,5 %.

Beispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponente wurden jedoch 4,5 mg (0,008 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 6,6 mg (0,015 mmol) rac-Dimethylsilyl(indenyl)₂zirkondichlorid eingesetzt. Die Polymerisationszeit war eine Stunde, und die Polymerisationstemperatur betrug 50°C.

Es wurden 1,35 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 121,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 154 cm³/g; M_w = 133000 g/mol, M_w/M_n = 5,2, II = 96,0 %.

10 Beispiel 6

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocenmischungskomponenten wurden jedoch 2,4 mg (0,005 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 2,5 mg (0,005 mmol) rac-Dimethylgermyl(indenyl)₂zirkondichlorid verwendet. Die beiden Metallocene wurden getrennt in jeweils 7,5 cm³ toluolischer Methylaluminioxanlösung aufgelöst, nach 15 Minuten wurden diese Lösungen in das Polymerisationssystem eindosiert. Es wurde bei 70°C 1 h polymerisiert.

Es wurden 1,57 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 320,4 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 105 cm³/g; M_w = 114000 g/mol, M_w/M_n = 4,1, II = 96,3 %.

20 Beispiel 7

Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 4,8 mg (0,01 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 1,5 mg (0,004 mmol) rac-Dimethylsilyl(indenyl)₂zirkondimethyl verwendet.

Es wurden 2,08 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 330,2 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 121 cm³/g; M_w = 101900 g/mol, M_w/M_n = 4,0, II = 96,0 %.

Beispiel 8

30 Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 2,7 mg (0,005 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 20,5 mg (0,04 mmol) rac-Phenyl(vinyl)silyl(indenyl)₂zirkondichlorid verwendet.

Es wurden 2,17 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 93,5 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

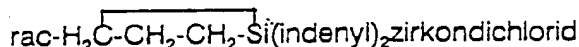
VZ = 102 cm³/g; M_w = 79400 g/mol, M_w/M_n = 3,3, II = 96,9 %.

35

Beispiel 9

Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 4,8 mg (0,01 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 9,2 mg (0,02 mmol)

40



verwendet.

Es wurden 1,82 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 130 kg PP/g Metallocen erhalten.

45

VZ = 145 cm³/g; M_w = 185500 g/mol, M_w/M_n = 3,6, II = 96,8 %.

Beispiel 10

50 Beispiel 6 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 2,7 mg (0,005 mmol) rac-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 2,4 mg (0,006 mmol) rac-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)₂zirkondichlorid verwendet.

Es wurden 1,31 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 256,9 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

55

VZ = 118 cm³/g; M_w = 129500 g/mol, M_w/M_n = 3,8, II = 98,0 %.

Beispiel 11

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 26,9 mg (0,05 mmol) *rac*-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 32,5 mg (0,08 mmol) *rac*-Dimethylsilyl(2,4-dimethylcyclopentadienyl)₂zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationszeit war 2 h. Es wurden 2,32 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 19,5 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 386 cm³/g; M_w = 436000 g/mol, M_w/M_n = 7,2, II = 98,5 %.

Beispiel 12

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 9,2 mg (0,02 mmol) *rac*-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 8,6 mg (0,02 mmol) *rac*-Dimethylmethylen(1-indenyl)₂zirkondichlorid verwendet und die Polymerisationstemperatur betrug 50°C. Es wurden 1,42 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 26,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 101 cm³/g; M_w = 123000 g/mol, M_w/M_n = 8,5, II = 91,6 %.

Beispiel 13

Ein trockener 24-dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und mit 24 N dm³ Wasserstoff sowie 12 dm³ flüssigem Propylen befüllt.

Dann wurden 10 ml einer toluolischen Trimethylaluminiumlösung (entsprechend 26 mmol AlMe₃) zugegeben und der Ansatz 15 Minuten bei 40°C gerührt.

Parallel dazu wurden 5,4 mg (0,01 mmol) *rac*-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 4,9 mg (0,01 mmol) *rac*-Dimethylgermyl(indenyl)₂-zirkondichlorid in 15 cm³ Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al, Toluol) aufgelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben. Der Reaktorinhalt wurde in 3 Minuten auf 65°C gebracht und bei dieser Temperatur wurde eine Stunde polymerisiert.

Durch Zugabe von 12 l CO₂-Gas wurde die Polymerisation gestoppt, überschüssiges Propylen abgegast und das Polymerpulver bei 80°C/100 mbar getrocknet.

Es wurden 2,25 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität der Metallocenmischung von 218,5 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 91 cm³/g; M_w = 72800 g/mol, M_w/M_n = 4,6, II = 96,8 %.

Beispiel 14

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 5,4 mg (0,010 mmol) *rac*-Phenyl(methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 27,0 mg (0,056 mmol) *rac*-Dimethylsilyl(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)₂zirkondichlorid verwendet und die Polymerisationstemperatur war 50°C, die Polymerisationszeit 1,5 h.

Es wurden 1,51 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 31,1 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 187 cm³/g; M_w = 132500 g/mol, M_w/M_n = 4,1, II = 97,6 %.

Beispiel 15

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 4,8 mg (0,010 mmol) *rac*-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 7,0 mg (0,017 mmol) *rac*-Ethylen(1-indenyl)₂zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationstemperatur war 50°C und die Polymerisationsdauer 1 h.

Es wurden 1,50 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 127,1 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 125 cm³/g; M_w = 129500 g/mol, M_w/M_n = 5,3, II = 95,4 %.

Beispiel 16

Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,010 mmol) *rac*-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, 6,0 mg (0,013 mmol) *rac*-Dimethylsilyl(1-indenyl)₂zirkondichlorid und 36,0 mg (0,083 mmol) *rac*-Dimethylsilyl(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)₂zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationstemperatur betrug 40°C und die Polymerisationsdauer war 2 h.

Es wurden 1,79 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 18,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 267 cm³/g; M_w = 293000 g/mol, M_w/M_n = 5,7, II = 98,0 %, MFI (230/5) = 24,6 dgmin⁻¹.

Beispiel 17

5 Ein trockener 24-dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen sowie mit 20 ml einer toluolischen Trimethylaluminiumlösung (entsprechend 52 mmol AlMe₃) befüllt. Der Ansatz wurde bei 30°C 15 Minuten gerührt.

Parallel dazu wurden 3,0 mg (0,005 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid, 2,0 mg (0,004 mmol) rac-Dimethylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 2,0 mg (0,004 mmol) rac-Dimethylgermyl(1-indenyl)₂zirkondichlorid in 20 cm³ Methylaluminoxanlösung (27 mmol Al, Toluol) aufgelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Bei 65°C wurde 1,5 h polymerisiert.

Es wurden 1,59 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 151,4 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

15 VZ = 153 cm³/g; M_w = 195000 g/mol, M_w/M_n = 5,8, II = 96,0 %, MFI (230/5) = 87 dgmin⁻¹.

Beispiel 18

20 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,01 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 45,0 mg (0,108 mmol) rac-Methylen(3-t-butyl-1-cyclopentadienyl)₂zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationstemperatur war 40°C und die Polymerisationsdauer 4 h.

Es wurden 1,63 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 8,0 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

25 VZ = 358 cm³/g; M_w = 354000 g/mol, M_w/M_n = 12,5, II = 93,5 %.

Beispiel 19

30 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,010 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 6,0 mg (0,012 mmol) rac-Dimethylsilyl(4,7-dimethyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationstemperatur war 40°C, die Polymerisationsdauer 2 h.

Es wurden 0,85 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 35,4 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 324 cm³/g; M_w = 352500 g/mol, M_w/M_n = 15,5, II = 95,3 %.

Beispiel 20

40 Beispiel 1 wurde wiederholt, als Metallocene wurden jedoch 6,0 mg (0,010 mmol) rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid und 7,2 mg (0,016 mmol) rac-Ethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationstemperatur war 50°C, die Polymerisationsdauer 2 h.

Es wurden 1,44 kg Polypropylen, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 54,6 kg PP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 227 cm³/g; M_w = 406000 g/mol, M_w/M_n = 8,0, II = 97,1 %.

Beispiel 21

45 Beispiel 20 wurde wiederholt, zusätzlich wurden jedoch während der Polymerisation kontinuierlich 75 g Ethylen zudosiert. Die Polymerisationstemperatur war 60°C und die Polymerisationszeit 1 h.

Es wurden 1,65 kg Ethylen-Propylen-Copolymer, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 125,0 kg Copolymer/g Metallocen x h erhalten.

50 VZ = 291 cm³/g; M_w = 387000 g/mol, M_w/M_n = 7,4; 4,2 % Ethylengehalt mit überwiegend isoliert eingebauten Ethylen-einheiten (¹³C-NMR-Analyse).

Beispiel 22

55 Beispiel 21 wurde wiederholt, 300 g Ethylen wurden jedoch erst nach 30 Minuten Polymerisationszeit zugegeben.

Es wurden 1,49 kg Copolymer erhalten, entsprechend einer Aktivität des Metallocensystems von 112,9 kg Copolymer/g Metallocen x h.

VZ = 357 cm³/g; M_w = 449000 g/mol, M_w/M_n = 8,8. Das Polymerprodukt läßt sich durch Fraktionierung (Dekan, Diethy-

lether) in einen Polypropylenanteil und einen Ethylen-Propylen-Kautschukanteil auftrennen.
Ethylengehalt des Copolymers 18,4 %.

Beispiel 23

Ein trockener 150 dm³-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 80 dm³ eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100-120°C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 64 cm³ toluolische Methylaluminloxanlösung (entsprechend 100 mmol Al, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung 990 g/mol) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 50°C aufgeheizt.

Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 0,1 % eingestellt und später dann durch Nachdosierung während der gesamten Polymerisationszeit gehalten (Überprüfung on-Line durch Gaschromatographie).

15,3 mg rac-Methylethylen(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid (0,033 mmol), 6,3 mg rac-Phenyl(Methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid (0,012 mmol) und 7,0 mg rac-Diphenylsilyl(2-methyl-1-indenyl)₂zirkondichlorid (0,012 mmol) wurden in 32 ml toluolischer Methylaluminloxanlösung (entsprechend 50 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

Durch Kühlung wurde der Reaktor 7 h bei 50°C Polymerisationstemperatur gehalten, dann wurde durch Zugabe von 2 bar CO₂-Gas die Polymerisation gestoppt und das gebildete Polymere auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 h bei 80°C/200 mbar. Es wurden 16,4 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 81,9 kgPP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 206 cm³/g; M_w = 248 000 g/mol; M_w/M_n = 3,4

II = 97,9 %; MFI (230/5) = 32 g/10 min, Schmp.: 151°C

Das Produkt wies folgende mechanische Daten auf:

Zug-E-Modul (nach DIN 53457-Z) 1430 Nmm⁻²; Kerbschlagzähigkeit (a_{KV} nach DIN 53453) bei 23°C 5mJmm⁻²; Jzod-Schlagzähigkeit (nach ISO 180/1 C) bei 23°C 69 mJmm⁻² und bei -30°C 12 mJmm⁻²; Jzod-Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 180/1 A) bei 23°C 3 mJmm⁻² und bei -30°C 2 mJmm⁻²; Kugeldruckhärte (Preßkörper, getempert, 358 N) 84 Nmm⁻² und Kugeldruckhärte (Spritzkörper, 358 N, nach DIN 53456) 75 Nmm⁻².

Beispiel 24

Beispiel 23 wurde wiederholt, die Metallocenmischung bestand jedoch aus 6,3 mg rac-Phenyl(Methyl)silyl(2-methyl-1-indenyl)₂-zirkondichlorid (0,012 mmol) und 2,9 mg rac-Dimethylsilyl(1-indenyl)₂zirkondichlorid (0,006 mmol). Für die Polymerisation wurde kein Wasserstoff verwendet.

Nach 20 h wurde die Polymerisation beendet.

Es wurden 18,7 kg Polymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 101,6 kgPP/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 202 cm³/g; M_w = 296 000 g/mol; M_w/M_n = 7,9; II = 96,4 %;

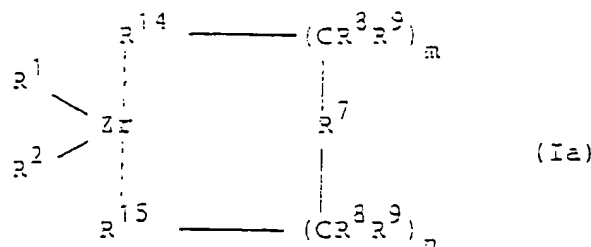
MFI (230/5) = 39 g/10 min; Schmp. = 148°C.

Das Produkt wies folgende mechanische Daten auf:

Zug-E-Modul (nach DIN 5347-Z) 1280 Nmm⁻²; Kerbschlagzähigkeit (a_{KV} nach DIN 53453) bei 23°C 3 mJmm⁻²; Jzod-Schlagzähigkeit (nach ISO 180/1 C) bei 23°C 65 mJmm⁻² und bei -30°C 11 mJmm⁻²; Jzod-Kerbschlagzähigkeit (nach ISO 180/1 A) bei 23°C 3 mJmm⁻² und bei -30°C 2 mJmm⁻²; Kugeldruckhärten 77 Nmm⁻² (Preßkörper, getempert, 358 N) und 71 Nmm⁻² (Spritzkörper 358 N, nach DIN 53 456).

Patentansprüche

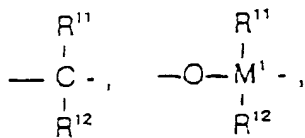
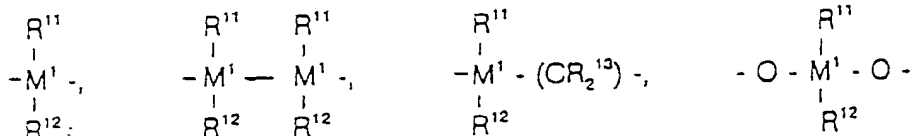
1. Zirkonocen der Formel Ia



worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_5 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_5 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R^7



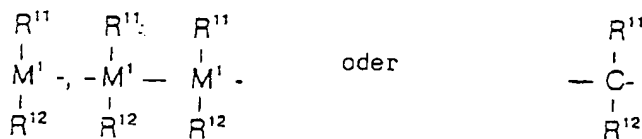
$=BR^{11}$, $=AIR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$ ist, wobei

R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_5 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{10} -Arylalkenylgruppe, eine C_7 - C_{10} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, M^1 Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte Bedeutung haben,

R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und einen Indenylrest bedeuten, welcher noch zusätzliche Substituenten in der Bedeutung von R^{11} trägt, und m und n null sind.

2. Zirkonocen gemäß Anspruch 1, worin R^7



ist,

wobei R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_5 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{11} und R^{12} jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M^1 Silizium, Germanium oder Zinn ist.

3. Zirkonocen gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Indenylreste R^{14} und R^{15} noch zusätzliche Substituenten tragen, welche ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_5 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten.

EP 0 702 030 A1

4. Zirkonocen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Indenylreste R^{14} und R^{15} noch zusätzliche Substituenten tragen, welche eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe und eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe bedeuten.
5. Verwendung eines Zirkonocens gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, zur Olefinpolymerisation.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 4875

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 399 348 (HOECHST AG) * das ganze Dokument *	1-5	C08F4/642 C08F10/00
A	EP-A-0 226 463 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) * Ansprüche 1-14 *	1	
A	EP-A-0 128 046 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) * Ansprüche 1-10 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abchlußdatum der Recherche 24. Oktober 1995	Prüfer PERMENTIER, W
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

RPO FORM 1503 01.82 (P04C01)